



TITLE:

低次元スピン系の熱伝導率(第53回
物性若手夏の学校(2008年度),講義
ノート)

AUTHOR(S):

竹谷, 純一

CITATION:

竹谷, 純一. 低次元スピン系の熱伝導率(第53回物性若手夏の学校
(2008年度),講義ノート). 物性研究 2009, 91(5): 609-623

ISSUE DATE:

2009-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/142753>

RIGHT:

低次元スピン系の熱伝導率

大阪大学 理学研究科 竹谷純一

概要

銅や銀など電子伝導が良好な固体が、一般に熱伝導性にも優れているのは、良伝導体では、格子の振動（フォノン）のほかに電子の液体（フェルミ液体）が優れた熱伝導媒体になっているからである。フェルミ液体では、多くの電子状態が縮退しているためにエントロピーが大きく、かつ良好な電子伝導性のために拡散しやすいとミクロに理解することができる。低次元磁性体でも、量子ゆらぎが大きいため、低温でも秩序状態に移行しない“スピンの量子液体”状態をとることがある。そのときには電子液体と同様の機構によって、熱伝導率がかなり大きくなるのが、最近の実験によってわかってきた。本テキストでは、銅原子に局在した $S=1/2$ のスピンが一次元的に配列した CuGeO_3 におけるスピンの熱伝導率を測定した実験について解説する。合わせて、熱伝導率測定が物性研究に役立てられた例として、銅酸化物超伝導体における準粒子の熱伝導についても紹介する。

1. はじめに

強相関電子系では、文字通り電子間の相互作用が強いために、高温超伝導や電荷秩序、軌道秩序、スピン液体など、熱力学的にも興味深い様々な物性が見出されている。本稿では、強相関電子系における電子やスピンの自由度を介した、電子系の熱伝導率測定手法と、筆者がこれまでにを行った測定のうち代表的なものの結果を紹介する¹⁻⁷⁾。これらにより、強相関電子系のエキゾチックな電子相の新たな側面を明らかにすると共に、物性研究における熱伝導率測定の有用性を示す。

電子系において定常状態(直流)の輸送特性を調べる手段として、電気抵抗の測定は最も一般的である。電気抵抗の温度変化や磁場中での特性を測定することによって、電子伝導の詳細な特性が得られるため、当然のことながら強相関電子系においてもまず初めに行われる測定の一つである。しかしながら、本稿で取り上げる、電気抵抗がゼロである銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態や電気をほとんど流さない低次元スピン系においては、電気抵抗測定は無意味であって、その代わりに熱伝導率測定によってこれらの電子系やスピン系の動的特性についての貴重な情報が得られたと言える。

150 K を超える温度で超伝導転移が起こる高温超伝導は、近年の科学史のなかでも傑出した現象であるが、その発現機構は発見後 20 年を経過した現在でも未解明である。本稿の一つ目の話題は、極低温における超伝導相において、“超伝導電子になり損ねた電子”が担う熱伝導の検出と超伝導相発現との関連である¹⁻³⁾。もう一つは、スピンが一次的に並んだスピンチェーンの強い量子性に起因する“スピン液体”状態において、スピン自由度が、結晶格子、伝導電子に匹敵する大きな熱を輸送する“第 3 の熱伝導媒体”になることを見出した実験についてである⁴⁻⁷⁾。

2. 固体サンプルの低温熱伝導率測定

以下に述べる実験では、すべて図 1 に示した 1-heater-2-thermometer 法により熱伝導率

を測定した。長さ 3-10 mm 程度の固体サンプルの一端を熱浴である銅ブロックに固定し、もう一方の端にはチップヒーターを、さらにサンプルの中間部 2 箇所、2 つのチップ温度センサーを金線などの熱伝導の良い材料を通じて熱的に接続した。接続部分において良好な熱接触を得るために、十分乾燥させた GE-varnish や銀エポキシを用いた。ヒーターとしては、マンガン薄膜や RuO_2 抵抗素子などを用い、温度センサーとしては、bare-chip type の Cernox (Lake Shore, ltd.) や RuO_2 の抵抗素子を利用した。10 K 以上では熱電対を用いた測温も有用であったが、より低温での熱伝導率測定には交流ブリッジによって narrow gap 半導体の抵抗を測定するほうが高感度の温度計測に有利であった。熱浴に校正済みの温度センサーを配置しておけば、サンプルに接続した温度センサーは前もって校正しなくとも、ヒーターを Off にした熱平衡状態にすることによって温度と抵抗の関係を得ることができる。ヒーターで発生した熱のうち、サンプル以外を通る熱リークが十分小さくなるように、図 1 の構造全体を 10^{-5} Torr 以下の真空状態に保ち、またヒーターや温度センサーの配線には熱伝導の小さい 25 μm 径のマンガン線などを用いた。

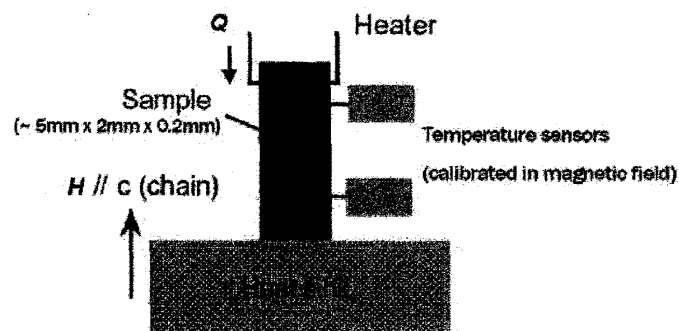


図 1 1-heater-2-thermometer 法による熱伝導率測定概念図

ヒーターには定まった電流を流して、その電圧降下を 4 端子法によって計測することによって、ジュール発熱量 Q を求める。 Q がサンプルを通して定常的に熱浴に流れ込んでいる状態で、サンプルと熱的に接触している 2 つの温度センサーの温度 T_1 と T_2 を測定する。温度差 ΔT とセンサー端子間の距離 L 及びサンプルの幅 W と厚さ t から、熱伝導率 κ は、

$$\kappa = \frac{Q}{\Delta T} \frac{L}{Wt} \quad (1)$$

のように求められる。熱伝導の良いサンプルでは、同じ温度差を付けるために多量の熱流が必要である。逆に、断熱性のよい(熱伝導の悪い)サンプルでは、熱の流れがほとんどなくとも大きな温度差を付けることができる。図 1 の構造を希釈冷凍機やヘリウム 3 冷凍機に組み合わせて冷却し、サンプルの熱伝導率を温度の関数として求める。サンプルの温度としては、 T_1 と T_2 の平均を用いた。 Q を大きくしてサンプルの温度差を大きくすると、シグナルが大きくなるが、相転移点などでの熱伝導率の鋭い温度変化が現れにくくなる欠点が生じる。そのため、典型的には ΔT をサンプル温度の数%程度になるように Q を調節しながら、各温度において κ を測定した。この手法によって、サファイアの(100)軸方向の熱伝導を 1-5 K において測定したところ、文献値との違いは 5%程度であった。センサー端子間の距離及びサンプルの幅 W と厚さ t の見積り誤差が数%程度は見込まれるため、5%の誤差の理由としてこれらの不定性が寄与していることが考えられる。

3. 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の低温熱伝導率

3. 1 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ について

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、超伝導転移温度 T_c が最高で 35 K 程度の“ランタン系高温超伝導体”の代表物質である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、 T_c が 90 K を越える“イットリウム系”や“ビスマス系”と比べて転移温度は低いものの、大型でかつ比較的均質な単結晶が得られるため、電気伝導度などの輸送特性の基礎研究に役立てられてきた⁸⁾。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の母体である La_2CuO_4 は、層状ペロブスカイト構造と呼ばれる構造をとる。La を 3 価の陽イオン、O を -2 価とすると、Cu の形式価数は +2 となり、3d 軌道の占有数が 9 となる。Cu と O は共有結合によって平面状のネットワークを構成しているので 2 次元のバンドを形成するが、Cu サイトにおけるクーロン反発力が強いため、各 Cu サイトあたり ($10 - 9 = 1$) 個の正孔キャリアが Cu-O ネットワークを遍歴する金属状態よりも、Cu サイトごとにスピン 1/2 の正電

荷が局在する絶縁体状態(モット絶縁体)の方が安定になる。他の銅酸化物超伝導体の母物質でも、事情は同じで、Cu-O ネットワーク以外の原子配置が異なるだけである。なお、Cu スピンの間には、酸素を介した反強磁性的な超交換相互作用が働くため、 $T_N \sim 320$ K 以下で反強磁性絶縁相になる。このように、Cu-O ネットワークでは電子どうしのクーロン反発力のため、Cu サイトに自由に電子が移動できないモット絶縁体では、電子が各々独立に振舞うという自由電子近似が成り立たない。これが、本系が強相関電子系である所以である。

3 価の陽イオンである La を 2 価の陽イオンである Sr で置換すると、Cu-O ネットワークに置換量 x に応じた正孔が導入されるため、伝導性を生じる。 $x \sim 0.07$ 以上になると超伝導相が現れて、置換量とともに超伝導転移温度は上昇する。しかし、 $x \sim 0.16$ で最高($T_c \sim 35$ K) になった後は、むしろ転移温度は下がり、 $x \sim 0.25$ では超伝導相が消失し、絶対零度まで常伝導金属状態となる。ここで、Si 結晶などの半導体にキャリアを注入する際には、単にキャリアの量に比例して伝導性が増大するだけなのに対し、 La_2CuO_4 の Cu-O ネットワークに正孔を導入していく場合には、根本的に異なる現象がおきていることに注意したい。 La_2CuO_4 の反強磁性絶縁相は、電子相関の微妙なバランスによる結果として現れたモット絶縁相である。従って、正孔を導入していくことは、正孔の置かれる環境自身をも大きく変化させることを意味する。正孔の導入により、反強磁性秩序を破壊する効果も同時進行し、 $x \sim 0.05$ において速やかに反強磁性長距離秩序が失われる一方で、もっとキャリア量が多い超伝導相においても反強磁性のダイナミックな揺らぎはしぶとく残っていることが中性子の非弾性散乱の実験などによって明らかになっている⁸⁾。

こうした特殊な状況下で超伝導相が実現していることから、反強磁性揺らぎが超伝導の発現に積極的に関与していると考えることが多い。また、半導体物理の基本であるリジッドバンド描像とは対照的に、電子相関の影響が強いために正孔が増加すると共にバンド構造が変化していることも、光電子分光の実験などから明らかにされている⁸⁾。

3. 2 酸化物高温超伝導体の超伝導状態の研究

高温超伝導は科学的にも極めて興味深く、応用上も重要な技術であるにもかかわらず、発現するメカニズムが明らかでないため、これまでに極めて多くの実験的・理論的研究が行われてきた。実験研究のアプローチは、常伝導状態の物性から超伝導状態の前駆現象をとらえる研究と、超伝導相そのものの異常を検出する研究の、2つに分けられる。筆者が本研究を行っていた5-10年前には、NbやAlなどの金属系超伝導体と同様に、フェルミオンである電子が2つずつペア(Cooper pair)を作ることによってボソンを構成し、超伝導相に凝縮していることは分かっていた⁹⁾。超伝導状態では電子のペアを作った方が安定なので、電子がばらばらの常伝導状態より、ペアの束縛エネルギー(=超伝導ギャップエネルギー)分だけエネルギーレベルが低い。超伝導ギャップエネルギーは転移温度と同程度の大きさを持つが、有限温度では、束縛力の影響を受けつつもペアになっていない中途半端な電子(電子間相互作用の効果が組み込まれている粒子なので、超伝導準粒子または単に準粒子と呼ばれる)が、温度による励起状態として統計的に存在している。超伝導状態の物性を調べることは、要するにペアリングを引き起こす引力の起源などの情報が得られることを期待して、この準粒子の振る舞いを調べることである。

電子のペアを作る際には、原子において原子核からの引力に束縛されている電子の軌道を考える問題と同様に、量子化された角運動量の異なる様々な対称性の状態が可能である。NbやAlなどの従来型金属系超伝導体では、3次元的なフォノンを媒介とする引力がペアリングの起源となっているので、3次元的にほぼ対称なs波ペアリングが実現している。ところが、酸化物高温超伝導体の電子ペアは、d波の対称性をもつことが明らかになっている⁹⁾。このことは、反強磁性揺らぎを媒介とした電子間引力を考えると辻褄が合うため、電子ペアリングの引力起源として反強磁性揺らぎが支持される理由にもなっている。さて、高温超伝導体においてd波対称のペアリングが実現していることは、電子状態を記述する波数ベクトルの方向(電子の運動の方向)によってペアを形成する束縛エネルギーが異なるこ

とを意味する。従って、超伝導ギャップのエネルギーが最大になる方向とゼロになる方向（ノード方向）が 45 度おきに交互に現れることになる。その結果、d 波超伝導状態では、絶対零度近くの極低温においてもノード方向の準粒子が励起されているという特徴をもつ。

超伝導転移温度以下における励起された準粒子の量など静的な特性はすでに比熱測定などを通じて調べられていたが、準粒子の動的特性を調べる手段となると非常に限られてくる。マイクロ波応答の測定は、実際にペアリング対称性を明らかにするのに役立てられている有用な手法であるものの、マイクロ波の吸収によるサンプルの発熱のために極低温の測定には不向きである。一方、熱伝導率測定は、100 mK 以下でも正確な測定が可能であるので、厳密に基底状態を明らかにする極低温の測定に適している。

その頃、最低温における準粒子の振る舞いを明らかにすることが特に重要であったのは、以下の理由による。1996 年安藤らは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導状態を強磁場の下で破壊し、0.3 K までの低温における常伝導状態の電気抵抗を測定したところ、 $x = 0.16$ 以下では低温で抵抗が発散する傾向を見出した⁹⁾。この結果は、絶対零度では常伝導電子の伝導が失われて局在することを示唆しているので、超伝導状態が金属状態から転移するという Nb や Al などの従来型超伝導体の常識に反する結果であった。そのため、筆者らの実験では熱伝導率の測定によって、無磁場での準粒子が極低温で局在するのか空間的に広がった金属的電子状態を取るのか否かを調べることを計画した。

3.3 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の低温熱伝導率

通常、全熱伝導率 κ は

$$\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (2)$$

のように電子系の熱伝導率 κ_{el} と格子系の熱伝導率 κ_{ph} の和として表される。また、熱伝導率は熱の拡散レートであるので、比熱 (C_{el} , C_{ph}) と拡散係数 (D_{el} , D_{ph}) の積に等しい¹⁰⁾。また、拡散係数は群速度 (v_{el} , v_{ph}) と平均自由工程 (l_{el} , l_{ph}) の積であるので、

$$\kappa_{\text{el}} = C_{\text{el}} D_{\text{el}} = C_{\text{el}} v_{\text{el}} l_{\text{el}} \quad (3)$$

$$\kappa_{ph} = C_{ph} D_{ph} = C_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (4)$$

の関係が得られる。低温極限においては、格子熱伝導を担う低エネルギーの長波長フォノン(格子振動)が結晶の境界にのみ散乱されて、 l_{ph} が結晶の幅や厚さと同程度になるため、 D_{ph} の温度依存性はない。また、低温における C_{ph} はデバイモデルによく合うので T^3 に比例する。従って、低温極限では κ_{ph} も T^3 に比例する。一方、最低温で電子状態が空間的に広がっていて、金属的な伝導が存在する場合、電子比熱 C_{el} は T に比例する。また、(電子相関の影響が強くない) 通常の金属では、低温での電子の散乱は不純物による弾性散乱のみに支配され、平均自由行程 l_{el} には温度依存性がない。従って、もし金属的に伝導する準粒子が存在すれば、 T に比例する有限の κ_{el} が観測されるはずであり、その場合 κ は、

$$\kappa = \gamma T + \beta T^3 \quad (5)$$

と表せる。 κ/T を T^2 に対してプロットすると、直線の傾きが β を、縦軸の切片が γ を表すので便利である。

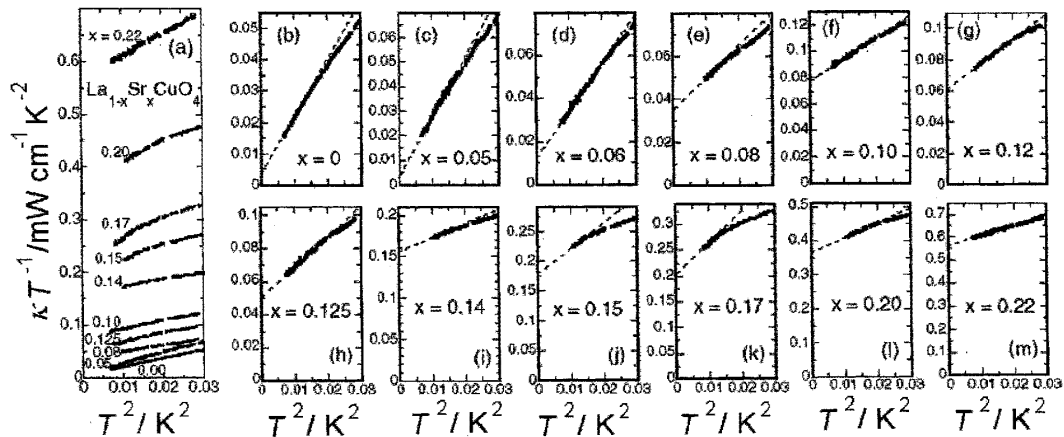


図 2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の極低温熱伝導率の温度変化

低温熱伝導率測定用のサンプルとして、フローティングゾーン法によって作製した様々な組成の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶を用いた¹¹⁾。るつぼの中で融解再結晶する手法とは異なり、この方法では針金でぶら下げた多結晶サンプルの一部を集光した赤外線によって融解して結晶化するため、不純物の混入を防ぐことができる。従って、均質かつ大型の単結晶を得

るのに適した手法である。本測定では、電力中央研究所のグループで作製された高品質の単結晶サンプルを用いることによって、 x をパラメータとした系統的な比較が可能になった。サンプル間での熱伝導率の比較が容易になるように、サンプルのサイズがほぼ同程度になるように熱伝導率測定用サンプルを切り出した。

図 2 には、様々な組成の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶について測定した熱伝導率の温度変化を示す。準粒子の熱伝導率 κ_{el} と κ_{ph} を分離するため、0.18 K 以下の最低温領域において κ/T を T^3 に対してプロットしている。絶縁体である $x=0$ の母物質の場合、熱の媒体はフォノンのみであるので、 $\kappa \propto T^3$ であった。 x の増加に伴って、各温度での κ/T が全体的に増加している。一方、 T^3 に比例する κ_{ph} は x の増加によってあまり変化しないので、準粒子の熱伝導率 κ_{el} が x に伴って増加していることがわかる。準粒子の熱伝導率を x の関数としてプロットするため、各 x について低温域のデータの直線を絶対零度に延長して縦軸 κ/T の切片を求めた。準粒子の熱伝導率が x と共に増加する様子をプロットすると、図 3 のようになった。 $x=0.125$ の組成では、電荷とスピンの密度が 8 格子周期にわたって整合状態を形成するという 1/8 異常があるため、準粒子熱伝導率は局所的に小さくなっている。

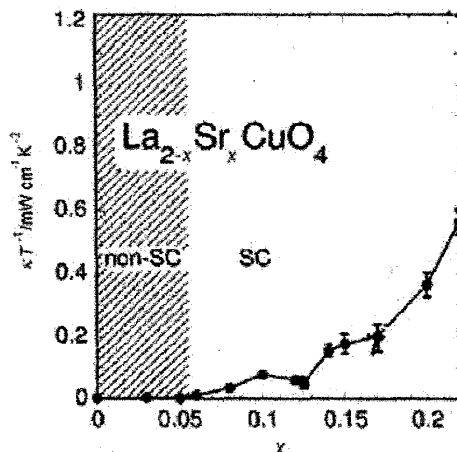


図 3 Sr 置換量と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の低温熱伝導率の相関

図 3 において、超伝導状態が出現すると同時に有限の準粒子熱伝導が現れていることに注意したい。このことは、超伝導状態が実現する場合であれば、準粒子はいつも空間的に

広がった電子状態を持っていることを意味しており、準粒子が空間的に広がった金属的な電子状態をとることは高温超伝導においても金属系超伝導と同様に必要条件になっていることを示唆する。そうすると、 $x < 0.16$ では強磁場下で常伝導電子が低温で局在する現象は、磁場中で電子の広がりを抑制する機構が働いていることを示している。その後行った、準粒子熱伝導率の磁場依存性からもこの考え方をサポートする結果が得られている²⁾。このように、磁場によって異常に強い局在効果が現れていること自体、磁場によって直接影響を受けるスピン系と電子伝導の間の強い結びつきを意味しており、電子相関の強さに起因した特殊な効果であると言える。ともあれ、本熱伝導率測定の結果、無磁場での準粒子は金属的に広がった電子状態を形成していることがわかったため、波数を量子数とするペアリングモデル自身に問題はないといえる。

4. 無機スピンパイエルス物質 CuGeO_3 の低温熱伝導率

4.1 無機スピンパイエルス物質 CuGeO_3 について

高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の母物質 La_2CuO_4 では Cu-O のボンドが 2 次元的ネットワークを形成していたのに対して、 CuGeO_3 では図 4 のように 1 次元的なチェーンを形成している¹²⁾。Ge が +4 価、O が -2 価であるため、Cu の形式価数は +2 価で、Cu サイトにスピン 1/2 が局在するモット絶縁体であることは、 La_2CuO_4 と同様である。しかし、 CuGeO_3 では 1 次元性が強いために、 La_2CuO_4 のように反強磁性相が基底状態にはならず、格子の歪を伴ったスピンパイエルス相という別の相が低温で最安定となる。1 次元金属が低温で格子の歪を伴って絶縁化するパイエルス転移がより一般的であるが、スピンパイエルス転移はそのスピン版である。

スピン 1/2 で隣り合ったサイトのスピンと等方的な相互作用をもつ系(ハイゼンベルグ系)

$$H = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (6)$$

(i はサイト、 J は超交換相互作用、 S は大きさ 1/2 のスピン演算子)においては、量子的な

揺らぎの効果が大きい、 z 成分のみを反強磁性的に並べて固定する反強磁性秩序状態が基底状態にはならない。その代わりに、 CuGeO_3 では、図5のように格子を変形させてボンド長を交互に変化させることによって、短いボンドではスピンの一重項ペアを作って非磁性化するスピンプイエルス状態が安定になる。即ち、格子をひずませるエネルギーを差し引いても、一重項形成によって非磁性化するエネルギーの得が大きいために、スピンプイエルス転移が引き起こされる。転移温度 T_{SP} は約 15 K である。このように、格子系とスピンの系が強くカップルしている系において、フォノンの熱伝導の振る舞いを調べることで、熱伝導率測定の一つ目の目的である。

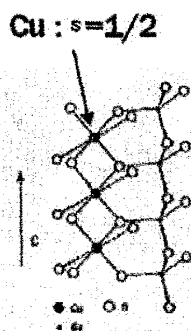
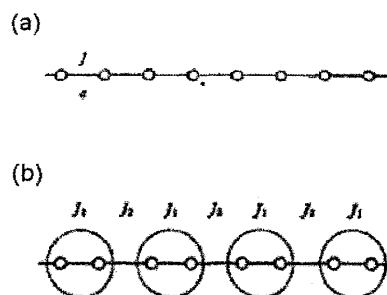
図4 CuGeO_3 の構造

図5 (a)常磁性相から(b)スピンプイエルス相に転移した際のボンド長変化

スピンプイエルス転移温度より高い温度では、 CuGeO_3 のスピンの系は、量子揺らぎのせいでスピンの向きがランダムな状態になっている。反強磁性相互作用 J 自体は 120 K 程度の大きさを持つため、15 K の転移温度直上では、隣同士のスピン間相互作用が強いにも関わらず量子揺らぎのせいで秩序状態(スピンの固体状態)になれない、“量子スピン液体”という興味深い状態にある。 CuGeO_3 の熱伝導率を測定する目的の一つ目は、転移温度以上での量子スピン液体の特殊なスピンドイナミクスが熱の輸送にどのように関与するかを明らかにすることである。

4.2 CuGeO_3 の低温熱伝導率

フォノンの熱伝導率は、最低温の極限では結晶の境界による散乱のみによって規定され、

T^3 に比例することを先に述べた。より高温になってくると、結晶欠陥などの散乱が増大し、さらに高温ではフォノン自身による(ウムクラップ過程)散乱が支配的になるため、典型的には図9のような一つのピークをもった温度依存性を示す¹⁰⁾。欠陥の少ない純良な結晶ほど、ピークは高くなる。 CuGeO_3 では電子伝導はないので、フォノン以外に熱を運びうる自由度はスピン系である。その場合、スピン系による熱伝導率を κ_s として、

$$\kappa = \kappa_s + \kappa_{\text{ph}} \quad (7)$$

と表せる。

CuGeO_3 のほかに、今回の実験では Cu を Mg で置換した $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の単結晶を用いた。これらの単結晶はすべて、フローティングゾーン法によって作製されている¹³⁾。Cu も Mg も +2 価なので Mg を置換しても、キャリアドーピングの効果はないが、Mg サイトにはスピン 1/2 がないので、スピントチェーンを切断する効果がある。熱流がスピントチェーンに平行になるようにサンプルを熱浴にセットして熱伝導率を測定した。

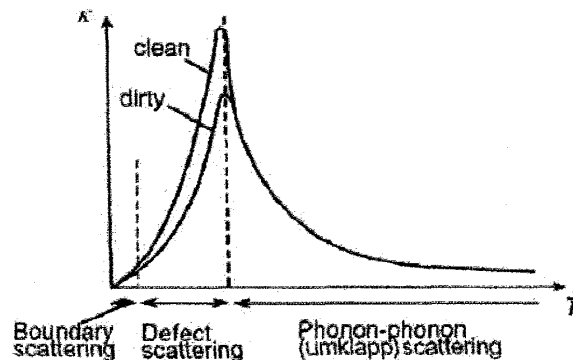


図6 典型的な絶縁体の熱伝導率の温度変化

図7に示すように、 $x = 0$ のサンプルでは熱伝導率の温度依存性にピークが2つ現れた。この結果は、図6に示した単純なフォノンの熱伝導率の温度変化とは明らかに異なるため、スピン系からの寄与が示唆される。高温側から温度を下げて、15 K で非磁性のスピンパイエルス状態に転移する際に、一旦減少したのちに再び増加していることは、格子系とスピン系の相互作用によって理解される。即ち、転移後に非磁性状態になるとスピンによるフォノンの散乱が減少し、格子系の熱伝導率が増加していると考えられる。(最終的には、フ

オノンの数が減少するため、最低温でフォノンの熱伝導率も小さくなる。) このように、2つのピークを持つ温度依存性は、スピン系と格子系の強いカップリングに起因するものである。静止スピンと静止したイオンの間には相互作用は原理的にほとんどないのであるが、スピン自由度における集団励起とイオンの集団運動(フォノン)の間には、スピンパイエルス転移の原因ともなっている強い結合が存在していることの現れでもあるので、興味深い。

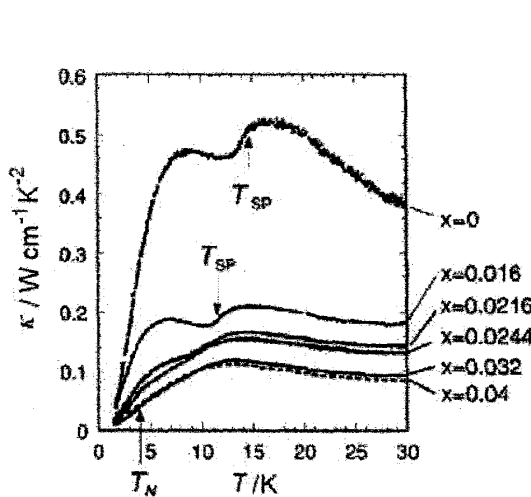


図7 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の熱伝導率の温度変化

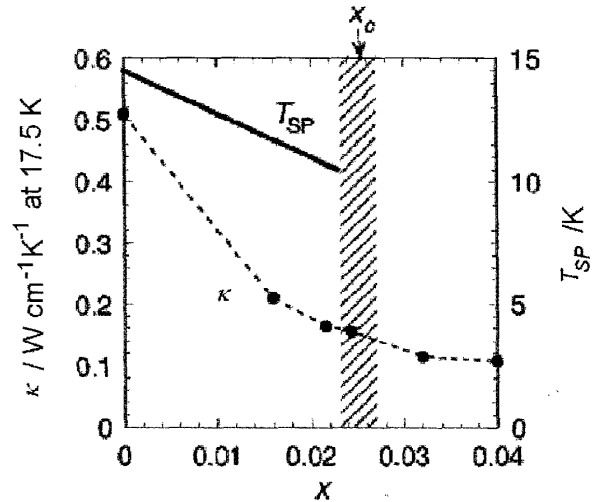


図8 Mg 置換量 x と $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の熱伝導率の相関

再び図7の $x=0$ のサンプルについて転移点付近のデータをよく見てみると、熱伝導率が転移点直下で急に減少していることが分かる。このことは、転移点以上の量子スピン液体相において、スピン自由度によって熱が運ばれていることを示唆する。スピン自由度による熱伝導の大きさを実験的に見積もるために、Mg 置換したサンプルの熱伝導率との比較を行った。図7において、Mg 置換量を増加させると熱伝導率が急激に小さくなって、 $x=0.03$ 程度でほぼ一定になっていることがわかる。($x=0.03$ では、スピンパイエルス転移自身も消失してしまっ、ダブルピークの構造もなくなる。) 例えば、17.5 K での熱伝導率を x に対してプロットすると図8のようになるが、ここでの Mg 置換効果は3次元的なフォノンの熱伝導率よりも、スピンチェーンが切断されることによるスピン熱伝導率への影響が大きいと考えられる。従って、 $x=0.03$ 以上では熱伝導率はあまり変化しなくなることから、

これを κ_{ph} とすると残りを κ_s と考えることができる。結局、 $x=0$ では、 κ_{ph} の4倍もの熱がスピン系によって運ばれていることになる。このスピン熱伝導率について、マグノンの分散関係から伝播速度を求めて、平均自由行程を見積もると数100 nm程度にも達することが分かった。これは、Pbなどの金属について電子のブロッホウェーブの分散関係から同様に伝播速度を求めて、見積もった平均自由行程に匹敵する長さである。

一次元系における量子スピン液体の大きな熱伝導は、同時期に Sologubenko らによっても精力的に研究されており、 Sr_2CuO_3 などのほかの系についても確認されている¹⁴⁾。また、スピン1/2の一次元ハイゼンベルグシステムのみであれば、数学的に可積分系を構成する結果、エネルギー流が保存する、即ち熱伝導率が無限大になるとの議論とも結び付けられている¹⁵⁾。現実には、3次元的なフォノンによる散乱のために無限大の熱伝導などありえないが、無機金属錯体などのより理想的な一次元系におけるスピン熱伝導の研究など、今後この分野の発展が期待される。

5. おわりに

以上、高温超伝導体の極低温における準粒子と一次元量子スピン系のスピン励起が、熱を輸送する媒体になっていることを示した。超伝導状態における準粒子は、最低温度でも超伝導状態がある限りは空間的に広がった金属的電子状態にあり、引力によるペアリングを通じて高温超伝導を実現している。また、一次元量子スピン系のスピン液体状態では、フォノンの熱伝導よりずっと大きい熱伝導が観測され、さらにスピンパイエルス系におけるスピン系と格子系の強い結合が熱伝導特性に如実に反映されていることが明らかになった。これらの結果は、強相関電子系などの物性研究において熱輸送特性の測定が、低温における電子系及びスピン系の低エネルギー励起の伝導現象を調べる有効な手法であることを示している。

文献

- 1) J. Takeya, Y. Ando, S. Komiya, X. F. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077001 (2002).
- 2) X. F. Sun, S. Komiya, J. Takeya, Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117004 (2003).
- 3) Y. Ando, J. Takeya, Y. Abe, X. F. Sun, A. N. Lavrov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147004 (2002).
- 4) J. Takeya, I. Tsukada, Y. Ando, T. Masuda, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **61**, 14700 (2000).
- 5) J. Takeya, I. Tsukada, Y. Ando, T. Masuda, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **62**, R9260 (2000).
- 6) J. Takeya, I. Tsukada, Y. Ando, T. Masuda, K. Uchinokura, I. Tanaka, R. S. Feigelson, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **63**, 214407 (2001).
- 7) Y. Ando, J. Takeya, D. L. Sisson, S. G. Doettinger, I. Tanaka, R. S. Feigelson, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **58**, R2913 (1999).
- 8) 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 高温超伝導体の物性 培風館 (1995).
- 9) Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, N. L. Wang, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2065 (1996).
- 10) R. Berman, *Thermal Conduction in Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1976).
- 11) S. Komiya, Y. Ando, *Phys. Rev. B* **70**, R060503 (2004).
- 12) M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- 13) T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4566 (1998).
- 14) A. Sologubenko, E. Felder, K. Gianno, H. R. Ott, A. Vietkine, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **62**, R6108 (2000).
- 15) X. Zotos, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1764 (1999).